

**TONER COMPOSITION FOR ELECTROPHOTOGRAPHY**

**Patent number:** JP4070765  
**Publication date:** 1992-03-05  
**Inventor:** YAMADA NOBUO; TAKEUCHI HIDEJI; TSUTSUI FUJIO  
**Applicant:** ARAKAWA CHEM IND  
**Classification:**  
- international: G03G9/087  
- european:  
**Application number:** JP19900185108 19900711  
**Priority number(s):** JP19900185108 19900711

**Report a data error here**

**Abstract of JP4070765**

**PURPOSE:** To contrive the improvements in an antiblocking property, resistance to the offset property, a cold temp. fixing property and the pulverizing property at the toner manufacturing by using a specified non-linear crosslinked type polyester resin as a binder. **CONSTITUTION:** The binder resin is consisting of (a) a divalent alcohol as an alcoholic component, as acid components, (b) 7-60 mol% rosin group for the total acid components, (c) 3-50 mol% 4-10C of an unsaturated dicarboxylic acid or an alkyl ester thereof, and (d) 10-90 mol% other dicarboxylic acids or alkyl esters thereof. The non-linear crosslinked type polyester resin having 80-180 deg.C of a softening point, 40-80 deg.C of a glass transition temp. and 5-90 wt% as a tetrahydrofurane insoluble contents is sued as the binder resin. Thus the antiblocking property, resistance to the offset property, the cold temp. fixing property and the pulverizing property of the toner is improved.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-70765

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成4年(1992)3月5日

G 03 G 9/087

7144-2H

G 03 G

9/08

3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

④発明の名称 電子写真用トナー組成物

②特 願 平2-185108

②出 願 平2(1990)7月11日

⑦発明者 山田 信夫 大阪府大阪市城東区今福南3丁目4番33号 荒川化学工業株式会社研究所内  
⑦発明者 竹内 秀治 大阪府大阪市城東区今福南3丁目4番33号 荒川化学工業株式会社研究所内  
⑦発明者 筒井 富士男 大阪府大阪市城東区今福南3丁目4番33号 荒川化学工業株式会社研究所内  
⑦出願人 荒川化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号

## 明細書

## 1 発明の名称

電子写真用トナー組成物

## 2 特許請求の範囲

1. バインダー樹脂に着色剤を分散せしめてなる電子写真用トナーにおいて、バインダー樹脂として、

(1) アルコール成分が2価アルコール(a)

(2) 酸成分が、全酸成分に対し、ロジン類(b)

7～60モル%、炭素数4～10の不飽和ジカルボン酸またはそのアルキルエステル(c)3～50モル%、およびその他のジカルボン酸またはそのアルキルエステル(d)10～90モル%からなり、その軟化点が80～180℃、ガラス転移点が40～80℃、テトラヒドロフラン不溶分が5～90重量%である非線状架橋型ポリエステル樹脂をバインダーとして使用してなることを特徴とする電子写真用トナー組成物。

## 3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真用トナー組成物に関する。

更に詳しくは、樹脂バインダーとして特定の架橋構造を有する非線状ポリエステル樹脂を含有してなり、トナー製造時の粉砕性が良好であること、更には低温定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性、耐塩ビ性などの諸物性に優れることを特徴とする電子写真用トナー組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来、電子写真法として種々の方法が知られているが、一般的な方法として光導電性物質を利用し各種の手段により感光体上に電氣的潜像を形成させ、ついでかかる潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じ紙などの画像支持体上に転写したのち、加熱、加圧あるいは溶剤などにより定着させ、画像をうる方法がある。

最近になって複写作業の効率化をはかるため高速定着性が要求されるようになってきており、これに対処すべく定着方式としては加熱ローラー方式が一般的に採用されている。高速定着化の要請から、トナーの低温定着性が要求されるため、例

えばバインダー樹脂の軟化点を低下させる方法が検討されている。しかしながら、該方法による場合には、トナーの耐ブロッキング性の低下もさることながら、特にトナーが加熱ローラーに付着するという、いわゆるオフセット現象の発生が重要問題となっている。そのためこれらの問題点を解決することのできるトナー用バインダー樹脂の開発が望まれている。

昨今、上記問題点を解決する方法としてエーテル化ジフェノール、ジカルボン酸成分、および3価以上の単量体成分を反応させ、架橋構造を形成させて得られる架橋型ポリエステルをバインダーとして用いることにより耐オフセット性に優れたトナーが得られることが特開平 1-155362号に開示されている。また、エーテル化ジフェノール、特定のジカルボン酸を含むジカルボン酸成分、および無水トリメリット酸（無水物）を含む3価以上の単量体成分を反応させ、架橋構造を形成させて得られる架橋型ポリエステルをバインダーとして用いることにより耐オフセット性に優れたトナー

が得られることが特開昭 57-109825 号公報に記載されている。しかし、該発明により得られるトナーはいずれも、耐オフセット性に優れるものの低温定着性は必ずしも良好ではない。

一方、ポリエステル樹脂のアルコール成分として、アルキレングリコールとエーテル化ジフェノールを併用する例が、特開平 1-155360号公報および特開平 1-267661号公報等の開示されている。しかし、特開平 1-155360号の発明では、トナーの粉碎性に、また特開平 1-267661号の発明では、低温定着性に効果が見られるものの、アルキレングリコールとして特にエチレングリコールを主体として使用した場合には、得られるポリエステル樹脂のガラス転移点（以下、 $T_g$ という）が低くなり、そのためトナーの耐ブロッキング性は充分満足しうるものではない。

また、近時当業界において、トナーの経済性も重要視されるようになり、安価なトナーバインダーの提供が要望されているが、従来のトナーバインダーを使用した場合には必ずしも該要求を満足

しえなかった。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、トナーの耐ブロッキング性や耐オフセット性並びに低温定着性の相反する両者性能を同時に満足し、しかもトナー製造時の粉碎性に優れた安価なポリエステル系電子写真用トナーを提供することにある。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、前記課題を解決するために、樹脂組成はもちろん、その軟化点、ガラス転移点、溶媒不溶分含有量などの物理恒数についても着目し鋭意検討を行なった結果、特定の非線状架橋型ポリエステル樹脂を使用することにより、前記課題を悉く解決しようという驚くべき事実を見い出した。本発明は該事実に基づき初めて完成されたものである。

すなわち本発明は、

バインダー樹脂に着色剤を分散せしめてなる電子写真用トナーに組成物において、バインダー樹脂として、

(1) アルコール成分が2価アルコール(a)

(2) 酸成分が、全酸成分に対し、ロジン類(b)

7～60モル%、炭素数4～10の不飽和ジカルボン酸またはそのアルキルエステル(c)3～50モル%、およびその他のジカルボン酸またはそのアルキルエステル(d)10～90モル%からなり、その軟化点が80～180℃、ガラス転移点が40～80℃、テトラヒドロフラン不溶分が5～90重量%である非線状架橋型ポリエステル樹脂をバインダーとして使用してなることを特徴とする電子写真用トナー組成物に係る。

以下、本発明の構成につき更に詳述する。

本発明において、バインダー樹脂であるポリエステル樹脂に使用される2価アルコール成分(a)としては、特に制限はされず各種公知のものを適宜に選択使用することができ、選択にあたっては得られるポリエステル樹脂の軟化点、 $T_g$ などを考慮すればよい。該2価アルコール成分としては、例えばエーテル化ジフェノール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレング

リコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオールなどのアルキレングリコールおよびポリアルキレングリコールが挙げられ、これらは単独でまたは適宜に組み合わせ使用することができる。

なお、前記エーテル化ジフェノール類とは、ビスフェノールAとエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加反応させてえられるジオールであり、該アルキレンキシドの平均付加モル数はビスフェノールA 1モルに対して2~16モルとなるものを好適に使用できる。

前記多価アルコールの種類およびそれらの使用量は特に制限はなく、得られる樹脂の性能を考慮し適宜選択すれば足りる。通常は、多価アルコールの全使用量は酸成分である(b)成分、(c)成分および(d)成分の使用合計量に対してモル比で0.70~1.3程度、好ましくは0.8~1.2の範囲とされる。

ダー反応における反応性を考慮すれば、不均化ロジン、水素化ロジンなどの変性ロジンは本発明における前記(b)成分としては採用できないが、本発明のトナー組成物の性能を低減しない範囲で天然ロジンと併用してもよい。ところで、モノカルボン酸としては、プロピオン酸、デカン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などの脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、クロロ安息香酸、プロモ安息香酸、パラターシャリーブチル安息香酸、トルイル酸などの脂環族または芳香族モノカルボン酸が知られているが、後述の理由から本発明では必須成分とはされない。

このうち前者の脂肪族モノカルボン酸を使用した場合には、得られるバインダー樹脂のTgが過度に低下するためトナーの耐ブロッキング性の低下を来す不利がある。また後者の脂環族または芳香族モノカルボン酸を使用した場合には、それらの昇華性が概して大きいため、バインダー樹脂製造時に反応管が閉塞するなどの危険性が高く、更に

なお、エーテル化ジフェノール類の使用は必須ではないが、エーテル化ジフェノール類を使用する場合には全アルコール成分に対し3~35モル%程度、好ましくは5~25%モルである。該使用量が3モル%未満の場合にはバインダー樹脂の強靱性が過度に低くなる傾向があり、また35モル%を越える場合にはバインダー樹脂の強靱性が強くなりすぎるため、トナー製造時の粉碎性が低下したり、樹脂コストが高くなる傾向がある。

本発明において、バインダー樹脂の酸成分とは、エステル化またはエステル交換反応によりエステルのカルボン酸単位を構成する化合物の総称であり、例えばカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸のアルキルエステルなどが含まれる。

該酸成分のうち前記(b)成分として、モノカルボン酸であるロジン類を使用することが必須とされる。ロジン類としては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンのごとき天然ロジンが挙げられる。後述する(c)成分とのディールス・アル

は得られるバインダー樹脂組成におけるアルコール成分と酸成分の比率が仕込み時のそれらと異なる結果となり、目標恒数のバインダー樹脂を収得し難く、いわゆるロット振れの原因となる不利がある。

しかして、ヒドロフェナジスレン環を有する多縮合環状モノカルボン酸であるロジン類(b)を使用することが必須とされる。すなわち、ロジン類(b)をモノカルボン酸として使用することにより、バインダー樹脂のTgがほとんど低下しないため、耐ブロッキング性の良好なトナーを収得できる。しかもロジン類の非昇華性に起因し、目標恒数のバインダー樹脂を再現性よくかつ安全に製造することができ、その結果として安定した諸特性を発揮するトナーが得られる。更に、驚くべき効果として、トナー製造時の粉碎性が著しく向上するため、トナーの収率が大幅に向上し、大きな経済効果が期待できる。加えて、ロジン類(b)は、モノカルボン酸であるがゆえに、得られる樹脂の分子量分布を広くすることができ、特に低分

子量側に大きく分布が広がったバインダー樹脂が得られるため、トナーの低温定着性を著しく向上させることができる。更には後述する(c)成分とのディールス・アルダー反応により3価のカルボン酸成分としても機能するため、通常架橋成分として汎用される無水トリメリット酸のごとき高価な化合物を使用する必要がなく、経済性の点でも副次的優位性が認められる。

斯かる諸効果との関係から、ロジン類の使用量はおのずと制限され、全酸成分に対して7~60モル%程度、好ましくは15~50モル%とされる。7モル%未満の場合にはトナーの低温定着性および粉碎性の点で改良効果が認められず、また60モル%を超える場合にはえられるポリエステル樹脂の分子末端が過剰のモノカルボン酸であるロジン類により封鎖されるため、重縮合反応がうまく進行せず、その結果得られるバインダー樹脂の軟化点が低下し、トナーの耐ブロッキング性の低下につながる。

前記(c)成分である炭素数4~10の不飽和ジカ

酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ダイマー酸、アルケニルコハク酸など、またはこれらに対応する酸無水物、アルキルエステルがあげられる。ジカルボン酸の使用量は全酸成分に対して10~90モル%程度、好ましくは15~90モル%とされる。

本発明のバインダー樹脂の製造に当たっては、前記(b)成分および(c)成分とのディールス・アルダー付加物を生じさせることが必須とされ、該付加物を樹脂中に導入することにより容易に非線状架橋型トナー用ポリエステル樹脂を収得することができるのである。従来公知の非線状架橋型トナー用ポリエステル樹脂においては3価以上の架橋成分、例えば1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタリントリカルボン酸など、またはこれらに対応する酸無水物、アルキルエステルなどを必須構成成分として使用されているが、これらは概して高価であるため製品トナーの価格に大きく影響していた。また、該架

橋成分としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、ジヒドロムコン酸など、これらに対応する酸無水物、アルキルエステルを例示しうる。好ましくはマレイン酸、フマル酸、これらの酸無水物、これらのアルキルエステルとされる。(c)成分の使用量は前記(b)成分とのディールス・アルダー反応におけるその反応性を考慮して適宜決定され、通常は全酸成分に対して3~50モル%程度、好ましくは5~40モル%とされる。該使用量が3モル%未満の場合には得られるバインダー樹脂の架橋性が低くなりトナーの耐オフセット性が低下する。また50モル%を超える場合にはT<sub>g</sub>が上がり耐ブロッキング性が低下するためいずれも好ましくない。

前記(d)成分であるジカルボン酸としては、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル

酸成分としてグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトールなどの3価以上の多価アルコールを必須構成成分として使用されているが、これらを使用して得られるポリエステル樹脂はトナー化時に架橋構造が切断し易く、そのためトナーの耐オフセット性が低下する不利がある。

本発明においては、反応中に生じる前記のディールス・アルダー付加物が架橋成分として機能することから、前記のごとき従来の架橋成分を使用する必要がなく、そのため比較的安価な非線状架橋型トナー用ポリエステル樹脂を提供しうるという特徴を有するものである。更には、本発明で使用するポリエステル樹脂は非線状架橋型であるため、該樹脂を用いて成る本発明のトナー組成物は優れた耐オフセット性を発揮しうるなどの種々の効果が認められる。なお、本発明のトナーバインダーにおいて、本発明の目的を逸脱しない範囲で該架橋成分を併用することはさしつかえない。

本発明においてバインダーとして用いるポリエステル樹脂の製造方法としては、(1) 前記多価アルコール成分(a) および前記各酸成分(b)、(c)、(d)を、それぞれ前記使用量範囲内で同時仕込みし、有機スズ系化合物などの反応触媒の存在下または不存在下に加熱反応させる方法、(2) 前記(a)成分、(c)成分および(d)成分の全量、または該成分の各一部をエステル化および/またはエステル交換反応させ、ついで(b)成分の全量または一部を添加して150～240℃程度で5分～10時間程度の条件下にディールス・アルダー付加反応およびエステル化反応させた後、残余の各成分を添加して更に加熱反応させる方法、(3) 前記(a)成分および(b)成分の全量または該成分の各一部をエステル化反応させた後、(c)成分および(d)成分の全量または該成分の各一部を添加して150～240℃程度で5分～10時間程度の条件にてディールス・アルダー付加反応およびエステル化反応させた後、ついで残余の各成分を添加して更に加熱反応させる方法、(4) 前記(b)成分と(c)

を容易に得ることができる。なお、反応の終点は、生成樹脂の酸価、テトラヒドロフランに対する不溶分含有率、ゲルパーミエーションクロマトグラムまたは軟化点などを測定することにより適宜決定すればよい。上記のようにして調製されるバインダー樹脂の物理恒数としては、軟化点が80～180℃、 $T_g$ が40～80℃、テトラヒドロフランに対する不溶分含有率が5～90重量%の範囲であることが必須とされる。上記設定値に満たない場合には、耐ブロッキング性および耐オフセット性が低下し、また上記設定値を越える場合には、低温定着性が低下するため、いずれも好ましくない。なお、本明細書においては、軟化点とは、フローテスターでピストンが4mm針入した時の温度をいい、また $T_g$ とは示差走査型熱量計(DSC)による測定でのショルダー値をいうものとする。

また、本発明においてバインダー樹脂の酸価は、通常5～30mgKOH/g、好ましくは10～25mgKOH/gとされる。酸価が5mgKOH/g未満の場合にはトナーの帯電量が低くなるため、一般に十分な画

成分をあらかじめディールス・アルダー付加反応させ、該付加物を得た後、残余の成分を添加して反応させる方法などを適宜に採用できる。しかしながら、目的物である架橋型ポリエステル樹脂を得るための反応制御の容易性、反応時間などを考慮した場合には前記(2)、(3)の方法が好ましい。前記(1)、(4)の方法による場合には架橋反応が進行しにくいため反応時間が増大する傾向がある。

上記反応を採用する場合には、溶媒の有無にかかわらず、収率よく目的とするバインダー樹脂をうるができるが、反応時の生成水をスムーズに系外に留出させるために、たとえばトルエン、キシレンなどの溶媒を使用することもできる。また、必要により公知のディールス・アルダー付加反応用触媒を使用することもできる。前記各種反応方法において、反応温度および時間は生成物の収率を考慮して適宜決定されるが、通常は150～300℃程度で5～50時間程度とすればよい。

上記のようにして、本発明のポリエステル樹脂

像濃度が得られない。また、30mgKOH/gを越える場合には環境安定性としての高湿度における帯電特性が低下するため好ましくない。同様に環境安定性の点から見て、樹脂の水酸基価は、通常40mgKOH/g以下とするのがよい。

しかして本発明の電子写真用トナーは、前記バインダー樹脂を使用することが必須とされるが、本発明においては、前記バインダー樹脂以外の構成成分として、着色剤、ワックス、荷電制御剤、磁性物質、有機多価金属化合物などを適宜配合することができる。

本発明において使用する着色剤としては、従来公知のものをそのまま使用できる。例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオクサレート、ランプブラック、ローズベンガル、モナストラルレッドなどがあげられる。着色剤の使用量は適宜決定すればよいが、

通常はバインダー樹脂100重量部に対して1~20重量部程度とされる。

ワックスとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、高級脂肪酸エステル類、アルキレンビス脂肪酸アミド類、フッ素樹脂、シリコン樹脂などを例示できる。

荷電制御剤としては、負の荷電制御剤と正の荷電制御剤とがある。前者の具体例としては、含金属アゾ染料、例えばポントロンS-34(オリエント化学社製)、アイゼンスピロンブラックTRH(保土ヶ谷化学社製)など、その他、銅フタロシアニン染料、サリチル酸アルキル誘導体の金属錯体などを例示できる。後者の具体例としては、ニグロシン染料、例えば、ニグロシンベースEX、オイルブラックBS、ポントロンN-01など(いずれもオリエント化学社製)、その他トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩化合物などを挙げることができる。

磁性物質としては、例えば、鉄、マンガン、ニ

ッケル、コバルト、クロムなどの金属粉、フェライト、マグネタイトなどの鉄合金やコバルト、ニッケル、マンガンなどの合金あるいは化合物、その他の公知の強磁性材料を挙げることができる。

本発明のポリエステル樹脂をバインダー樹脂として使用すれば、前記のように各種要求性能を満足しうるが、要すれば有機多価金属化合物を配合することにより一層耐オフセット性を向上せしめることができる。該化合物は、ポリエステル中のカルボキシル基と反応しうるものであり、例えば酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、塩基性酢酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛など；アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム-n-ブトキシドなど；アルミニウムアセチルアセトナート、ニッケルアセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナートなどのキレート化合物；その他サリチル酸亜鉛、サリチル酸クロムなどの各種金属錯体があげられる。中でも、アセチルアセトン金属錯体、サリチル酸金属錯体は架橋反応が顕著であるため好ましい。本発

明において、有機多価金属化合物の使用量は、ポリエステル樹脂に対して、0.2~4重量%が好ましい。

#### [実施例]

以下、製造例、実施例および比較例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 製造例1

攪拌機、温度計、冷却管および蒸留塔を備えた反応容器に、ポリオキシプロピレン(2,2)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 702.4 g(2.0モル)、エチレングリコール 363.4 g(5.9モル)、1,2-プロピレングリコール 148.5 g(2.0モル)、テレフタル酸ジメチル 757.8 g(3.9モル)およびジブチルスズオキサイド 0.5gを仕込み、窒素気流下 170~230℃で生成メタノールを系外へ留去しながら5時間エステル交換反応させた。ついで、イタコン酸 193.7 g(1.5モル)を仕込み、200℃で約4時間反応させた。酸価が5以下になったところでガムロジン 954.2

g(2.8モル)を仕込み220℃で約3時間ディールス-アルダー反応を行った。その後、テレフタル酸 401.3 g(2.4モル)を仕込み250℃で反応させた。酸価が約15mgKOH/gに達した時点で、反応を止め、ステンレス製バットに取り出した。

得られたバインダー樹脂の軟化点、T<sub>g</sub>、酸価、水酸基価、テトラヒドロフラン(THF)不溶分はそれぞれ順に160℃、65℃、15mgKOH/g、25mgKOH/g、65%であった。なお、軟化点はフローテスト(島津製作所製、CFT-500)で測定したばあいであって4mm針入時の温度で表し、T<sub>g</sub>はDSC法で測定したときのショルダー値で表した。酸価および水酸基価は、JIS K0070に準じて測定した。また、THF不溶分は以下のソックスレー抽出試験法によった。円筒型濾紙にバインダー樹脂1gをおよび50mlのTHFを入れ24時間放置し膨潤させた。ついでTHF還流下に12時間抽出を行い、濾紙上の残渣よりゲル分率を求めた。

#### 製造例2

攪拌機、温度計、冷却管および蒸留塔を備えた

反応容器に、ポリオキシプロピレン (2,2)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 702.4 g (2.0 モル)、エチレングリコール 363.4 g (5.9 モル)、1,2-プロピレングリコール 148.5 g (2.0 モル)、テレフタル酸ジメチル 757.8 g (3.9 モル) およびジブチルスズオキシサイド 0.5g を仕込み、チッ素気流下 170～230℃で生成メタノールを系外へ留去しながら 5時間エステル交換反応させた。ついで、ガムロジン 954.2 g (2.8 モル) を仕込み、250℃で約5時間反応を行い、酸価が 5mgKOH/g 以下になった時点で170℃まで冷却し、イタコン酸 193.7 g (1.5 モル) を仕込み 200℃で約2時間デールス・アルダー反応を行った。酸価が 5mgKOH/g 以下になった時点で、テレフタル酸 401.3 g (2.4 モル) を仕込み 250℃で反応させた。酸価が約15mgKOH/g に達した時点で、反応を止め、ステンレス製バットに取り出した。得られたバインダー樹脂の恒数の測定結果は第1表に示す。

製造例 3～8

KOH/g に達した時点で、反応を止め、ステンレス製バットに取り出した。得られたバインダー樹脂の恒数の測定結果は第1表に示す。

#### 比較製造例 2

攪拌機、温度計、冷却管および蒸留塔を備えた反応容器に、エチレングリコール 825.1 g、テレフタル酸ジメチル 1290.6 g およびジブチルスズオキシサイド 0.5g を仕込み、チッ素気流下 170～230℃で生成メタノールを系外へ留去しながら 5時間エステル交換反応させた。ついで、不均化ロジン 650.0 g、無水トリメリット酸 324.2 g およびテレフタル酸 410.1 g を仕込み 250℃で反応させた。酸価が約15mgKOH/g に達した時点で、反応を止め、ステンレス製バットに取り出した。得られたバインダー樹脂の恒数の測定結果は第1表に示す。

#### 比較製造例 3

充填塔付きフラスコに、テレフタル酸 0.9モル、エチレングリコール 0.85 モル、ビスフェノール A-エチレンオキシサイド付加物 0.5モル、グリセ

リン 0.1モルおよび不均化ロジン 0.2モルを仕込み、n-ブチルスズオキシサイドを触媒として180～250℃で攪拌下に反応させた。

。バインダー樹脂の原料の種類およびそれらの使用量を第1表に示すごとく変えた他は、製造例1とほぼ同様に反応を行ない各種バインダー樹脂を得た。得られたバインダー樹脂の恒数の測定結果は第1表に示す。なお、第1表中の使用原料のうち、アルコール成分および酸成分の使用量は、それぞれ順に全アルコール成分100モル部、全酸成分100モル部に対するモル部で表す。

#### 比較製造例 1

攪拌機、温度計、冷却管および蒸留塔を備えた反応容器に、ポリオキシプロピレン (2,2)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 1479.2 g、エチレングリコール 382.6 g、テレフタル酸ジメチル 598.4 g およびジブチルスズオキシサイド 0.5 g を仕込み、チッ素気流下 170～230℃で生成メタノールを系外へ留去しながら 5時間エステル交換反応させた。ついで、フマル酸 170.2 g を仕込み、200℃で約4時間反応させた。酸価が 5mgKOH/g 以下になったところで、テレフタル酸 869.5 g を仕込み 250℃で反応させた。酸価が約15mg

留出水が出なくなった時点で重縮合触媒として三酸化アンチモンを加え、充填塔をはずし、1mmHgの減圧下に脱グリコールしながら重縮合し、グリコールの留出の止まった時点で反応を終了した。得られたバインダー樹脂の恒数の測定結果は第1表に示す。

#### 比較製造例 4

充填塔付きフラスコに、テレフタル酸 0.9モル、エチレングリコール 0.6モル、ビスフェノール A-エチレンオキシサイド付加物 0.5モルを仕込み、n-ブチルスズオキシサイドを触媒として180～250℃で攪拌下に反応させた。

留出水が出なくなった時点で不均化ロジン 2モルを仕込んで1時間反応を続け、さらにベンジルアルコール 0.3モルを仕込んで1時間反応させた。充填塔をはずし、100mmHgに減圧し、未反応物を追い出し、反応を終了した。得られたバイン



ダー樹脂の恒数の測定結果は第1表に示す。

#### 実施例1

製造例1で得られたバインダー樹脂92部、カーボンブラックMA#100(三菱化成製)4部およびビスコール550P(三洋化成工業製のポリプロピレンワックス)4部をスーパーミキサーで充分混合し、押出機で混練した。

ついで該混練物を冷却して粗粉碎し、さらにジェットミル(日本ニューマチック工業製)にて微粉碎したのち、粉体気流式分級機で分級し、平均粒径 $10 \sim 13 \mu\text{m}$ のトナーを製造した。このトナー5部とフェライトキャリアー95部を混合して現像剤を調製した。この現像剤を電子写真複写機(東芝レオドライ5110)を用いて現像したのち、これを普通紙上に転写し、未定着紙を得た。ついで、表面がテフロンで形成された定着ローラー(回転速度 $300\text{mm}/\text{秒}$ )の表面温度を $120 \sim 250^\circ\text{C}$ に種々変化させて定着を行ない、以下の各項目についての性能評価を行った。結果は第2表に示す。

画像濃度1.5の黒ベタ定着画像を $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 角の大きさに切り取り、これを市販の塩ビフィルム(DOP含有率70%)の上に、画像面が接するように重ねる。その上に $2\text{Kg}/\text{cm}^2$ を荷重し、ついで $50^\circ\text{C}$ の恒温器中に60時間放置した。評価は塩ビフィルム側に転移した色の状態を目視で判定して行った。

○ 全く転移なし      ○ ほとんど転移なし

△ わずかに転移      × かなり転移

#### (粉碎性)

粉碎機(商品名ロートプレックス、奈良機械製)で粗粉碎されたトナーを篩いにかけて、42メッシュを通過し、かつ70メッシュを通過しないものを得た。ついでこれをジェットミルにかけた。この時、クリアランスは一定にしておき、ジェット圧のみを変化させ、平均粒径が $10\mu\text{m}$ になるように調節した。粉碎性の評価は粉碎時のジェット圧力の大小により行った。圧力が小さい程、粉碎性が良好であることを示す。

○ 圧力  $2.0$ 以上 $\sim 2.5\text{Kg}/\text{cm}^2$  未満

#### ・(低温定着性)

染色摩耗試験機を用いて、定着画像を $300\text{g}$ 荷重下にPPCパッドで擦り、摩擦前と後と画像濃度をマクベス社製の反射濃度計を用いて測定した。摩擦前の濃度に対する摩擦後の濃度が70%に達するときの定着ローラーの表面温度をもって最低定着温度とし、該定着温度が低いほどトナーの低温定着性が良好であることを示す。

#### (耐オフセット性)

最低定着温度の測定と同様にして、定着処理を行い、紙の白地部分が汚れ始めたときの定着ローラーの表面温度をホットオフセット発生温度とした。該発生温度が高いほど耐オフセット性が良好であることを示す。

#### (耐ブロッキング性)

前記現像剤を温度 $50^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%の条件下の恒温器中に48時間放置し、室温で放冷後、凝集の発生の程度で評価した。

○ 良好      × 不良

#### (耐塩ビ性)

○ 圧力  $2.5$ 以上 $\sim 3.0\text{Kg}/\text{cm}^2$  未満

× 圧力  $4.0\text{Kg}/\text{cm}^2$ 以上

#### 実施例2～8および比較例1～4

実施例1において、使用バインダー樹脂、着色剤の種類、それらの組成割合のいずれか少なくとも一種を第2表のように変化させたほかは同様にしてトナーを製造し、評価を行った。結果を第2表に示す。

[以下余白]

第 1 表

			製 造 例								比 較 製 造 例			
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
ポリ エス テル 樹 脂 の 原 料	アルコール成分	BPA (2,2) PO	20	20	----	5	10	----	20	5	40	----	----	----
		BPA (2,2) EO	----	----	----	----	10	10	----	----	----	----	35	35.7
		エチレングリコール	60	60	100	65	65	25	80	80	60	100	60	42.9
		1,2-プロピレングリコール	20	20	----	----	----	65	----	----	----	----	----	----
		ネオペンチルグリコール	----	----	----	30	----	----	----	15	----	----	----	----
	酸成分	ジエチレングリコール	----	----	----	----	15	----	----	----	----	----	5	----
		グリセリン	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	21.4
		ペンタグリコール	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
		δ-カロジン	27.6	27.6	18.2	9.5	33.3	46.2	8.7	18.8	----	----	----	----
		不均化ロジン	----	----	----	----	----	----	17.4	----	----	15.8	----	----
樹 脂 の 恒 数	水素化ロジン	水素化ロジン	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	19.0	69.0
		イソフタル酸	13.8	13.8	----	----	----	15.4	----	----	----	----	----	----
		無水フタル酸	----	----	10.9	----	----	----	----	7.5	----	----	----	----
		メチル酸	----	----	----	4.8	----	----	37.4	----	15.0	----	----	----
		フタル酸	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
	テレフタル酸	イソフタル酸	----	----	23.2	----	----	2.1	----	20.8	----	----	----	----
		テレフタル酸	36.2	36.2	47.7	38.2	35.0	36.4	36.5	46.8	31.5	51.8	81.0	31.0
		テレフタル酸	22.4	22.4	----	7.5	6.7	----	----	----	53.5	19.2	----	----
	無水トリメリット酸	無水トリメリット酸	----	----	----	----	----	----	----	6.3	----	13.2	----	----
		無水トリメリット酸	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
樹 脂 の 恒 数	軟化点 (℃)	軟化点 (℃)	160	168	162	155	168	158	170	163	130	155	150	130
		Tg (℃)	65	65	62	60	66	65	60	65	51	58	60	60
		ジエチレングリコール 不溶分 (%)	65	75	70	50	80	60	80	75	0	60	5	0
		酸価 (mgKOH/g)	15	18	18	19	18	16	19	16	15	16	0.5	1
		水酸基価 (mgKOH/g)	25	23	20	24	27	27	21	27	20	25	3	8

注 ※ アルコール成分、酸成分の仕込量の単位はモル% である。  
 BPA (2,2) PO : ポリ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン  
 BPA (2,2) EO : ポリ(4-ヒドロキシフェニル)エーテル  
 不均化ロジン : ロンチスR 荒川化学工業製  
 水素化ロジン : ハイベル 荒川化学工業製  
 δ-カロジン : 中国産 WVGレド 品

第 2 表

		実 施 例								比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
ト ナ ー 配 合	バインダー樹脂の種類	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8	比較製 造例 1	比較製 造例 2	比較製 造例 3	比較製 造例 4
	その使用量 (部)	92	92	92	92	92	92	92	90	92	95	90	92
	MA-100 (部)	4	4	4	4	4	4	4	----	4	5	7	4
	フタロニール (部)	----	----	----	----	----	----	----	4	----	----	----	----
	ビス-A550P (部)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	----	----	4
	フイニッシュブラックTRH (部)	----	----	----	----	----	----	----	2	----	----	2	----
ト ナ ー 物 性	最低定着温度 (℃)	138	138	140	135	136	130	140	135	125	136	140	140
	発熱発生温度 (℃)	>250	>250	>250	>250	>250	>250	>250	>250	170	>250	180	170
	耐ブロッキング性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
	耐塩ビ性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	×
	粉砕性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○

注 MA-100 (三洋化成工業製、ネーミング) ビス-A550P (三洋化成工業製、ネーミング) フイニッシュブラックTRH (保土ヶ谷化学社製、帯電制御剤)

## ( 発 明 の 効 果 )

本発明の電子写真用トナー組成物は、特定の非線状ポリエステル樹脂をバインダー樹脂として使用することを特徴としており、本発明によれば、該トナーの耐ブロッキング性、耐オフセット性、および低温定着性のいずれの性能をもバランスよく同時に満足しうるものであり、特に高速機用あるいはフルカラー用に適する電子写真用トナー組成物がえられるという効果を有する。

さらに本発明に使用される非架橋型ポリエステル樹脂は、高価な架橋成分を使用していないこと、粉砕性が優れるためトナーの生産効率、収率が大幅に向上するため、経済性の点でも優れる。

荒川化学工業株式会社